

• 研究论文 •

## 金属离子对联吡啶钌电致化学发光影响的研究

陶 颖<sup>a</sup> 李梅金<sup>a</sup> 章丽燕<sup>a,c</sup> 陈 曦<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 厦门大学化学化工学院化学系现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

(<sup>b</sup> 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门 361005)

(<sup>c</sup> 福建龙岩学院化学与材料工程系 龙岩 364000)

**摘要** 在玻碳电极上, 联吡啶钌[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]于+1.50 V (vs. Ag/AgCl)左右被氧化为Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, 该氧化态离子与碱性水溶液中(pH 8.2)的 OH•反应生成激发态的Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+\*</sup>而发光. 研究比较了 15 种金属离子对Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>碱性水溶液电致化学发光的影响, 并对这些影响进行了初步的解释.

**关键词** 电致化学发光; 联吡啶钌; 金属离子

## Effects of Metal Ions on the Electrochemiluminescence of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>

TAO, Ying<sup>a</sup> LI, Mei-Jin<sup>a</sup> ZHANG, Li-Yan<sup>a,c</sup> CHEN, Xi<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005)

(<sup>c</sup> Department of Chemical and Material Engineering, Longyan College, Longyan 364000)

**Abstract** Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>] was oxidized to its oxidated state, Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, on a glassy carbon electrode at the potential of +1.50 V (vs. Ag/AgCl). Electrochemiluminescence (ECL) was caused by the reaction between Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> and hydroxyl radical, OH•, generating the excited state of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+\*</sup>. The effects of 15 kinds of metal ions on the Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> ECL were studied.

**Keywords** electrochemiluminescence; tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II); metal ion

由于联吡啶钌[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]良好的水溶性, 化学稳定性和电化学可逆性, 其水相中的电致化学发光(ECL)的研究与分析应用, 倍受人们的关注<sup>[1~5]</sup>. 一般认为 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>的 ECL 是由于Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>的电氧化产物和具有还原性的自由基离子作用, 生成激发态的Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+\*</sup>而产生<sup>[3]</sup>. 在碱性水溶液中, 许多共存物质如氨基酸<sup>[6]</sup>, 一些生物碱<sup>[7]</sup>和带羟基的有机酸<sup>[8]</sup>对Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>的电致化学发光强度具有明显的增强作用. 金属离子对 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup><sup>[9]</sup>及其不同配体的 Ru 配合物<sup>[10]</sup>的 ECL 的影响已有一些研究报道. 在研究过程中, 我们发现不同种类的金属离子对其发光存在增强和猝灭的影响. 本研究考察不同金属离子对Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>的电致化学发光影

响情况, 并对这些影响进行了初步的解释.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 购自 Aldich 化学有限公司, 不需要提纯直接使用; 15 种金属离子(1 mg/mL)购自国家标准物质研究中心(北京), 实验用水为 MILLIPORE 纯水器(MILLIPORE 公司, 美国)制备的超纯水. 其它试剂均为分析纯.

实验使用 CHI 800 电化学分析仪(上海辰华仪器公司), 三电极系统. 电解池本体由两块厚度分别为 1.0 和

\* E-mail: xichen@xmu.edu.cn

Received December 22, 2005; revised April 13, 2006; accepted May 10, 2006.

国家自然科学基金(No. 20375033)和福建省科技项目(Nos. 2005I-030, 2004Y012)资助项目.

1.5 cm 的高压聚乙烯塑料组成, 其间用一片中间开有与玻碳电极直径相等的圆洞, 厚度为 50  $\mu\text{m}$  的特氟隆薄膜隔开, 电解池内体积为 1.5  $\mu\text{L}$ . 三电极系统的工作电极为玻碳圆盘(22.1  $\text{mm}^2$ ), 流动相入口的不锈钢细管为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ (饱和  $\text{KCl}$  溶液)为参比电极. ECL 实验中所有的电压都是相对于该参比电极. 实验前玻碳圆盘电极用 0.3 和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  依次进行处理, 然后在超纯水中超声清洗. 流动注射分析(Flow Inject Analysis, FIA)部分包括一台 HL-2 恒流泵(上海沪西分析仪器厂), 带有 20  $\mu\text{L}$  定量管的 Rheodyne 7725 进样阀(美国). 发光信号由光电倍增管(R464, 日本滨松)放大后, 用 GD-1 型微光测量仪(西安瑞科电子设备有限公司)转换为电压信号, 经色谱工作站(Echrom 98, 大连利特科学仪器有限公司)采集测量, 并记录于电脑. 实验的装置流程图如图 1 所示. 缓冲溶液的 pH 值均由梅特勒-托利多 Delta 320 pH 计(梅特勒-托利多公司, 瑞士)测定. 紫外可见吸收光谱由 DU-7400(贝克曼, 美国)分光光度计获得, 荧光光谱测量使用日立 F-4500(日本)荧光仪.

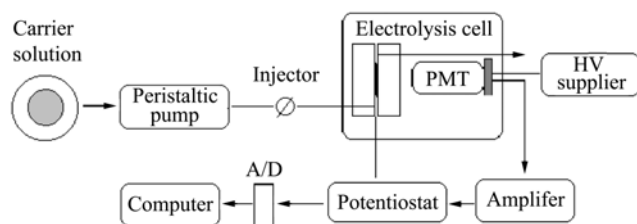


图 1 ECL-FIA 实验装置图

Figure 1 Setup for the ECL-FIA experiments

循环伏安实验使用上述 CHI 800 电化学分析仪. 工作电极为玻碳电极( $\Phi$  4 mm), 电极前处理方法与上述相同, 辅助电极为铂电极, 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ (饱和  $\text{KCl}$  溶液), 循环伏安实验中所用的电压均相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 在  $(25 \pm 2)$  下进行.

## 1.2 实验操作

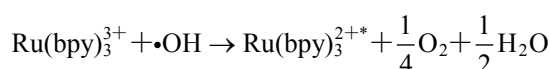
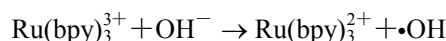
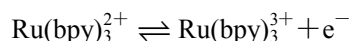
流动相使用含有 0.3  $\text{mmol/L}$   $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  的 0.5  $\text{mol/L}$  磷酸盐缓冲溶液(pH 8.2), 流速为 0.5  $\text{mL/min}$ . 1  $\mu\text{g/mL}$  金属离子样品由进样阀注入流动体系, 并与流动相一起流过电解池, 原位电解发光. 光电倍增管负高压为  $-900$  V, 电解电压为  $+1.5$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), 色谱工作站记录 ECL 强度与时间的关系曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属离子对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 影响

对水溶液中  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  的本底发光, Lin 等<sup>[11,12]</sup>有过研究报道. 一般在施加正电压时,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  被氧化为

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  氧化水溶液中的氢氧根离子, 生成氢氧根自由基, 同时  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  进一步与该自由基反应生成激发态的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  而发光. 实验发现在碱性水溶液中,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 ECL 强度随体系的 pH 值的增加而明显的增强. 当体系的 pH 从 7.0 变至 8.0 时, 其本底发光强度增加了 78%, 而 pH 从 8.0 变化至 9.0 时,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的本底发光增加了 142%, 进一步表明  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  的本底发光强度与  $\text{OH}^-$  的浓度存在密切关系<sup>[12]</sup>.



图式 1 碱性水溶液中  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  的 ECL 反应

Scheme 1 ECL reaction between  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  and  $\text{OH}^-$  in alkaline aqueous solution

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  的发光强度也受共存金属离子种类和浓度的影响. 研究结果表明, 在所选择的缓冲溶液中, 分别注入 15 种浓度为 1  $\mu\text{g/mL}$  的金属离子, W(VI), Ti(IV) 和 Co(II) 对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  的发光强度有抑制, 其中 Co(II) 的抑制最为明显. 其它 12 种金属离子则对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  的 ECL 有不同程度的增加, 其中 Fe(III), Pb(II) 和 V(V) 的增强作用比较明显(图 2).

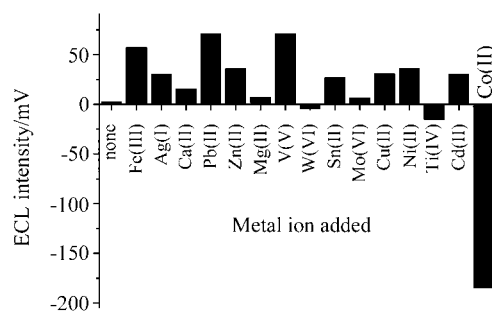


图 2 各种金属离子对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ECL 强度的影响

Figure 2 Effects of various metal ions on the ECL intensity of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

Concentration of each metal ion: 1  $\mu\text{g/mL}$

### 2.2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与金属离子共存时的紫外可见、荧光光谱和循环伏安实验

由于联吡啶的中心金属原子 Ru 和配体联吡啶的配位已达到饱和, 它们很难再与其它金属离子结合形成新的配合体. 从紫外可见光谱测定结果可以看出,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  溶液在 242, 285, 452 nm 处有吸收峰, 而在溶

液中分别加入 1  $\mu\text{g/mL}$  影响最明显的 V(V), Pb(II), Co(II)离子后, 未见有吸收峰强度的变化或新吸收峰的出现. 通过  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的荧光实验可以发现, Co(II), V(V), Pb(II)离子的存在不改变  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的最大发射波长( $\lambda_{\text{max}}=596 \text{ nm}$ )和荧光强度. 这表明在碱性水溶液中, 联吡啶钉与这些金属离子共存, 没有新配合物的出现. Co(II), V(V), Pb(II)离子的存在也不会导致  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  激发态的猝灭.

循环伏安实验结果表明,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的可逆氧化还原电位分别为 +1.08 和 +1.01 V(图 3b). 体系分别加入 1  $\mu\text{g/mL}$  V(V), Pb(II),  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的氧化还原电位保持不变, 但氧化峰电流值有所增加(图 3c, 3d), 表明 V(V), Pb(II)离子对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的氧化有一定的促进作用. 由于表观扩散系数  $D_{\text{app}}$  反映了电荷传递速率的大小. 实验考察了 V(V), Pb(II)离子存在时,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  在玻碳电极表面的表观扩散系数 ( $D_{\text{app}}$ ) 的变化. 对 1.0 mmol/L  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  和分别含有 1  $\mu\text{g/mL}$  V(V), Pb(II)相同浓度的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  溶液, 进行循环伏安实验, 获得不同电压扫描速率下的阳极峰电流值( $i_p$ ). 将阳极峰电流  $i_p$  与扫描平方根  $v^{1/2}$  作图, 根据下式的 Randles-Sevcik 方程<sup>[13]</sup>获得相应条件下的扩散系数(表 1).

$$i_p = 0.4463nFAc_0 \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2}$$

式中  $n$  为电子转移数,  $F$  为法拉第常数,  $A$  为电极面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $c_0^*$  为电活性剂浓度 ( $\text{mol/cm}^3$ ),  $T$  为绝对温度 (K),  $v$  为电压扫描速率 (V/s),  $i_p$  为峰电流 (A),  $D$  为电活性剂扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

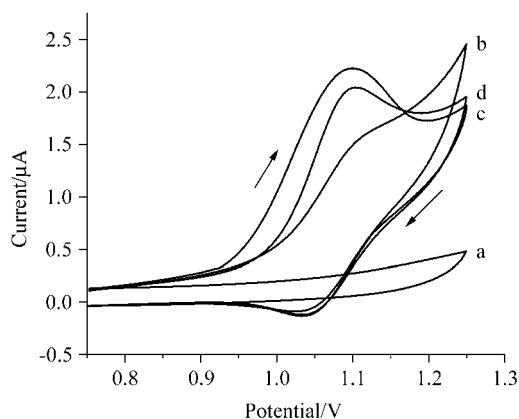


图 3  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  及  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{V(V)}$  溶液的循环伏安曲线

Figure 3 CV curves of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{V(V)}$  solutions

(a) 0.5 mol/L 磷酸缓冲溶液(phosphate buffer, pH 8.2); (b) a +  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; (c) a +  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Pb(II)}$ ; (d) a +  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{V(V)}$ . Concentration of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ : 1.0 mmol/L, concentration of metal ion: 1  $\mu\text{g/mL}$ , scan rate of potential: 50 mV/s

由表 1 可以看出  $i_p \sim v^{1/2}$  呈良好的线性相关性, 表明  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  在玻碳电极上的氧化过程受扩散控制. 表观扩散系数  $D_{\text{app}}$  变化趋势表明, Pb(II), V(V) 等金属离子的加入, 加快了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  在玻碳电极表面的扩散, 提高了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的氧化速率, 从而增强了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 ECL 强度.

表 1 磷酸缓冲溶液中 Pb(II), V(V)离子对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  表观扩散系数的影响<sup>a</sup>

Table 1 Effects of Pb(II) and V(V) ions on the  $D_{\text{app}}$  value of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in phosphate buffer

Solution	斜率/ ( $\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$ )	$R^2$	$D_{\text{app}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	RSD%
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	$6.35 \times 10^{-5}$	0.9991	$3.52 \times 10^{-6}$	0.76
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Pb(II)}$	$6.43 \times 10^{-5}$	0.9988	$3.62 \times 10^{-6}$	1.13
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{V(V)}$	$6.59 \times 10^{-5}$	0.9989	$3.81 \times 10^{-6}$	1.87

<sup>a</sup> Concentration of buffer solution: 0.5 mol/L.

在碱性水溶液中, Co(II)离子在正电位扫描过程中被氧化为 Co(III)和 Co(IV)的氧化态形式( $\text{Co}^{\text{III,IV}}$  或  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 该氧化物在玻碳电极上有强烈的吸附<sup>[14]</sup>. 在 Co(II)的 CV 图(图 4b)中可以明显地看到 Co(II)不可逆的氧化峰, 其峰电位为 +1.32 V. 在含有 Co(II)的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 CV 图中(图 4c)可以看到, 当体系中含有 1  $\mu\text{g/mL}$  的 Co(II)时,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的氧化峰电流消失. 这些结果表明在施加电压条件下, Co(II)发生了氧化反应, 减少了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的氧化效率, 其电氧化产物  $\text{Co}^{\text{III,IV}}$  沉积于玻碳电极表面, 改变了电极的状态, 导致了电极对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  氧化能力的下降, 猝灭了其 ECL 发光(图式 2).

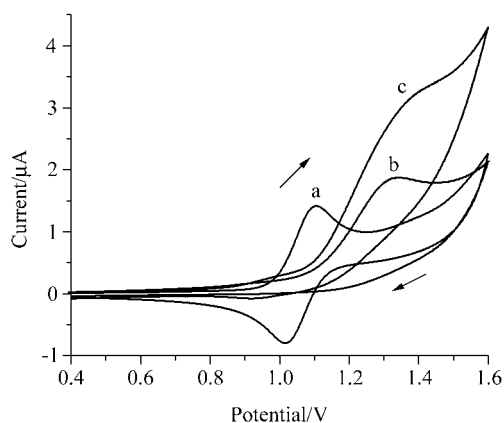
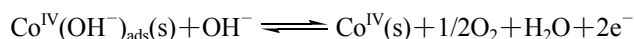
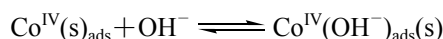
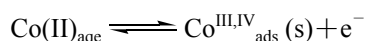


图 4  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  及  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Co(II)}$  溶液的循环伏安曲线  
Figure 4 CV curves of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{Co(II)}$  solutions

(a) 1.0 mmol/L  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; (b) 1  $\mu\text{g/mL}$  Co(II); (c) 1.0 mmol/L  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + 1 \mu\text{g/mL}$  Co(II) in 0.5 mol/L phosphate buffer, pH 8.2, scan rate: 50 mV/s



图式 2 Co(II)在玻碳电极上的氧化过程<sup>[14]</sup>

**Scheme 2** Reaction process of Co(II) on a glassy carbon electrode

### 3 结论

考察的 15 种常见金属离子对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 ECL 强度有不同影响.  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{V(V)}$  等离子提高了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  在玻碳电极表面的扩散能力, 增加了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的氧化速率, 增强了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的电致化学发光强度.  $\text{Co(II)}$  在电极上的氧化反应, 降低了对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的电解效率, 同时氧化过程中生成产物吸附在电极表面, 导致  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的电致化学发光强度明显降低.

### References

- 1 Zu, Y. B.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3223.
- 2 Yin, X. B.; Du, Y.; Yang, X. R.; Wang, E. K. *J. Chromatogr., A* **2005**, 1091, 158.
- 3 Greenway, G. M.; Knight, A. W.; Knight, P. J. *Analyst* **1995**, 120, 2549.
- 4 Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3003.
- 5 Yi, C. Q.; Li, M. J.; Tao, Y.; Chen, X. *Chin. J. Anal. Chem.* **2004**, 32, 1478 (in Chinese).  
(易常青, 李梅金, 陶颖, 陈曦, 分析化学, **2004**, 32, 1478.)
- 6 Staffilani, M.; Hoss, E.; Giesen, U.; Schneider, E.; Hartl, F. E.; Josel, H. P.; DeCola, L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7789.
- 7 Chen, X.; Yi, C. Q.; Li, M. J.; Lu, X.; Li, Z.; Li, P. W.; Wang, X. R. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 466, 79.
- 8 Chen, X.; Chen, W.; Jiang, Y. Q.; Jia, L.; Wang, X. R. *Microchem. J.* **1998**, 59, 427.
- 9 Xu, G. B.; Dong, S. J. *Analyst* **1999**, 124, 1085.
- 10 Muegge, B. D.; Richer, M. M. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 547.
- 11 Massimo, Z.; Paolo, P.; Franco, M. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4934.
- 12 Lin, J. M.; Qu, F.; Yamada, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 1159.
- 13 Zhang, Z. X.; Wang, E. K. *Principles and Methods of Electrochemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese).  
(张祖训, 汪尔康, 电化学原理和方法, 科学出版社, 北京, **2000**.)
- 14 Casella, I. G.; Gatta, M. J. *Electroanal. Chem.* **2002**, 534, 31.

(A0512223 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)